

PAT-NO: JP02001011171A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001011171 A
TITLE: CRYSTALLIZATION OF LOW MOLECULAR
WEIGHT AROMATIC POLYCARBONATE AND PRODUCTION OF
POLYCARBONATE RESIN USING THE SAME
PUBN-DATE: January 16, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KIDO, NOBUAKI	N/A
SAKURAI, TOMONORI	N/A
MATSUMURA, SHUNICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TEIJIN LTD	N/A

APPL-NO: JP11181868

APPL-DATE: June 28, 1999

INT-CL (IPC): C08G064/40, C08G064/06 , C08G064/20

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently crystallize a low molecular weight aromatic polycarbonate by the melt mixing of a specific uncrystallized low molecular weight aromatic polycarbonate with a specific crystallized aromatic polycarbonate in a specific weight ratio at a specific temperature and by retaining them at a specific temperature to cause crystallization.

SOLUTION: The objective polymer is obtained by the melt mixing of 100 pts.wt. of an uncrystallized low molecular weight aromatic polycarbonate having a main repeating unit of the formula (wherein R1 to R4 are each H, a halogen, or the like; and W is an alkylidene, an alkylene, or the like) and an intrinsic viscosity [>0.25 at a temperature below the melting point of the ingredient B and by retaining the mixture at a temperature not lower than the glass transition temperature of the ingredient A and lower than the melting point of the ingredient B to cause crystallization, and is useful for producing polycarbonate resin having a high polymerization degree.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11171

(P2001-11171A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G 64/40		C 0 8 G 64/40	4 J 0 2 9
64/06		64/06	
64/20		64/20	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11-181868	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成11年6月28日 (1999.6.28)	(72) 発明者	城戸 伸明 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(72) 発明者	櫻井 智徳 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(74) 代理人	100077263 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

(57) 【要約】

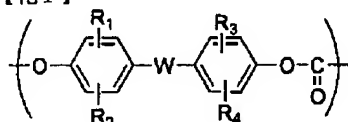
【課題】 低分子量芳香族ポリカーボネートの効率的な結晶化方法及びそれを利用した固相重合によって色相が良好でゲル成分の少ないポリカーボネート樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 固有粘度0.05～0.25の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート(A)100重量部に対し、主たる繰り返し単位が同じ固有粘度が0.25より大きい結晶化芳香族ポリカーボネート(B)0.1～25重量部を添加し、結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の融点より低い温度で溶融混合した後、低分子量芳香族ポリカーボネート(A)のガラス転移温度以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の融点より低い温度に保持して低分子量芳香族ポリカーボネート(A)を結晶化させる。この結晶化ポリカーボネートは、該ポリカーボネートの融点以下の温度で、真空下あるいは不活性ガス気流下にて加熱し固相重合を行うことにより、色相が良好で、ゲル成分の少ないポリカーボネート樹脂が製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰返し単位が下記式(1)

【化1】



(1)

【上記式(1)中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基であり、Wは、アルキリデン基、アルキレン基、シクロアルキリデン基、シクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基又はスルホン基である。】で表わされる、固有粘度[η]が0.05～0.25の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート(A)100重量部、及び、主たる繰返し単位が上記式(1)で表わされる、固有粘度[η]が0.25より大きい結晶化芳香族ポリカーボネート(B)0.1～25重量部を、結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の融点より低い温度で熔融混合し、混合物を低分子量芳香族ポリカーボネート(A)のガラス転移温度以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の融点より低い温度に保持して結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項2】 低分子量芳香族ポリカーボネート(A)が、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項1記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項3】 結晶化した芳香族ポリカーボネート(B)が、固相重合終了後の芳香族ポリカーボネートであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【請求項4】 請求項1、請求項2又は請求項3の方法により得られた低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化物を、該結晶化物の融点より低い温度で、真空下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱し高重合度化することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項5】 請求項3の方法において、結晶化した芳香族ポリカーボネート(B)として請求項4の方法により得られた結晶化芳香族ポリカーボネートを使用することを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを利用したポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、低分子量芳香族ポリカーボネートの効率的な結晶化方法及びそれを利用した色相が良好でゲル成分の少

ないポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、機械物性に優れた材料として、従来よりCD(コンパクトディスク)、光ディスク、レンズ等の光学用途や、エンジニアリングプラスチックとして、自動車分野、電気電子用途、各種容器等様々な分野で利用されている。

【0003】かかる芳香族ポリカーボネートの製造方法としては、従来より、ホスゲンと芳香族ジヒドロキシ化合物を水及び水と混合しない溶剤中で重合させる界面重合法、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とをエステル交換触媒の存在下に加熱熔融反応させる熔融重縮合法、等が採用されている。

【0004】一方、低分子量の芳香族ポリカーボネート(これらはポリカーボネートのオリゴマーあるいはプレポリマーと称されることがある)を結晶させた後、これを固相で重合させて高分子量のポリカーボネート樹脂を製造する方法もよく知られている。この固相重合法に関して、例えば、特公平7-094546号には、低分子量のポリカーボネートの末端基比率、結晶化方法、結晶化後のオリゴマーの結晶化度等について開示されており、オリゴマーの結晶化方法に関しては、溶媒処理法、加熱結晶化法が記載されている。

【0005】そして、溶媒処理法としては、オリゴマーを溶媒に溶解させた後、析出させ結晶化させる方法、オリゴマーに対する溶解力の小さな溶媒に浸透させる方法が示されている。また、加熱結晶化法としては、オリゴマーをそのガラス転移温度(T_g)以上でかつ溶融し始める温度未満の温度で加熱保持する方法が示されている。

【0006】更に、ドイツ特許DE4104691号には、すでに結晶化したオリゴマーを結晶化の核として使用し、短時間でオリゴマーを結晶化する方法について記載されている。

【0007】しかしながら、こうした低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法は、工業的利用には未だ問題を有している。即ち、溶剤結晶化法では、確かに結晶化速度は速くすることができるものの、別途結晶化に使用した溶剤の回収プロセスが必要となるため、コストアップとなる。また、加熱結晶化法は、単に一定温度でオリゴマーを保持するだけであるが、結晶化には最短でも1時間程度の保持が必要である。その間にオリゴマーを固相重合に供し得る程度にまで結晶化させることになるが、結晶化するまでの間、オリゴマーチップの1つ1つが融着しない状態に保持する必要があり、設備的に大掛かりなものが必要となる。更に、結晶化したオリゴマーを結晶化の核として使用し、短時間でオリゴマーを結晶化する方法は、結晶核が生成するまでの結晶化の誘導期

を省き、結晶化過程の初期からオリゴマー結晶を成長させる点で、結晶化時間の短縮に対して有効である。しかし、こうしたオリゴマー結晶は通常は融点が低く、しかも、こうした結晶核は溶融オリゴマー中に均一に分散させる必要があるため、結晶核を溶融状態のオリゴマーに十分に混合しようとする、結晶核自体がオリゴマーに溶けてしまうおそれがある。そのため、溶融・溶解しない程度の粗大な結晶核を使用したり、結晶核の融点よりかなり低温の、オリゴマー自体の粘度も上昇する温度領域で混合する等、特別な配慮を必要とする。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のような従来法の問題を解消し、低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマーあるいはプレポリマー）を効率的に結晶化させる方法と、それを利用したポリカーボネート樹脂の効率的な製造方法を提供することにある。

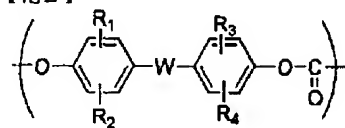
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を達成すべく鋭意研究の結果、実質的に結晶化していない低分子量の芳香族ポリカーボネートに対し、結晶化した特定固有粘度の芳香族ポリカーボネートを特定量添加し、特定条件で溶融混合・加熱処理することによって、従来法の如き問題を伴わずに効率的に低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化を達成できること、そして、この方法で結晶化させた低分子量芳香族ポリカーボネートを用いて固相重合を行うことによって、色相が良好で分岐の少ない良質のポリカーボネート樹脂を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0010】即ち、本発明における第1の発明は、主たる繰返し単位が下記式（1）

【0011】

【化2】



(1)

【0012】〔上記式（1）中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基であり、Wはアルキリデン基、アルキレン基、シクロアルキリデン基、シクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、又はスルホン基である。〕で表わされる、固有粘度〔η〕が0.05～0.25の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート（A）100重量部に対して、主な繰返し単位が上記式（1）で表わされる、固有粘度〔η〕が0.25より大きい結晶化した芳香族ポリカーボネート（B）を0.5～25重量部添加して、該結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の融点より低い温度で溶融混合し、混合物を低分子量芳香族ポリカーボネート（A）

のガラス転移温度以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の融点より低い温度で保持することにより、低分子量芳香族ポリカーボネートを効率的に結晶化させる方法である。

【0013】また、第2の発明は、上記の方法で結晶化させた低分子量芳香族ポリカーボネートを、該結晶化物の融点以下の温度で、真空下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱することによって高重合度化することにより、良質のポリカーボネート樹脂を製造する方法である。

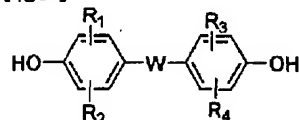
【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明でいう「芳香族ポリカーボネート」とは、主たるポリマー繰返し単位が（好ましくはポリマー繰返し単位の80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上が）、上記式（1）で表わされる熱可塑性重合体である。

【0015】この芳香族ポリカーボネートは、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカボネート結形成性化合物との反応によって製造される熱可塑性重合体であり、この重合体の製造に使用される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記式（2）で示される化合物が好ましく用いられる。

【0016】

【化3】



(2)

【0017】〔上記式（2）中、R₁、R₂、R₃、R₄及びWは、上記式（1）におけるものと同義である〕上記式（2）のR₁、R₂、R₃及びR₄において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基を例示することができ、アラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル-2-プロピル基等の炭素数1～10のアラルキル基を例示することができる。また、アリール基としては、フェニル基、α-ナフチル基、β-ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基を例示することができる。また、R₁、R₂、R₃及びR₄の全部又は一部が水素原子又はハロゲン原子であってもよい。

【0018】一方、上記式（2）のWにおいて、アルキリデン基、アルキレン基、シクロアルキリデン基、シクロアルキレン基としては、炭素数1～15のものが好適である。かかるアルキリデン基としては、メチレン基、エチリデン基、2,2-プロピリデン基、2,2-ブチリデン基等が例示できる。アルキレン基としては、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基等が例示できる。アルキレン基はアリール基置換アルキレン基であっ

てもよい。シクロアルキリデン基としては、1, 1-シクロペンチル基、1, 1-シクロヘキシル基、9, 9-フルオレン基等が例示できる。

【0019】このような芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、次のようなものを挙げることができ、これらは1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0020】(a) ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシフェニル-1, 1'-m-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシフェニル-9, 9-フルオレン等のビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類、(b) 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4-[1-(3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル]フェノール、4, 4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シクロヘキサジイル]ビスフェノール、2, 2, 2', 2'-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビス-[1H-インデン]-6, 6'-ジオール等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、(c) ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、(d) 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類、(e) ジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、(f) 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、(g) 4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-3, 3'-イサチン等のジヒドロキシジアリールイサチン類、(h) 3, 6-ジヒドロキシ-9, 9-ジメチルキサンテン等のジヒドロキシジアリールキサンテン類

なかでも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンは、モノマーとしての安定性、更にはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易である点等に

より、特に好ましいものとして挙げることができる。

【0021】本発明における芳香族ポリカーボネート中には、ガラス転移温度の制御、流動性の向上、屈折率のアップ、結晶性の向上あるいは複屈折の低減等の光学的性質の制御等を目的として、必要に応じ、上記芳香族ジヒドロキシ化合物以外の各種モノマーを1種又は2種以上を含有(共重合)させることも可能なことは言うまでもない。

【0022】これらの共重合成分の具体例としては、

- (i) 脂肪族ジヒドロキシ化合物類、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等、(ii) 上記式(2)で示される以外の芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-tert-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノン等のジヒドロキシベンゼン類、(iii) 4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、(iv) ジカルボン酸類、例えば、コハク酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、あるいは、(v) オキシ酸類、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、乳酸等、が挙げられる。

【0023】一方、カーボネート結合形成性化合物としては、溶融重縮合法では、芳香族炭酸エステルが用いられる。芳香族炭酸エステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(4-フェニルフェニル)カーボネート等が挙げられる。ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等も所望により使用できることは当然である。これらのうち、ジフェニルカーボネートが、反応性、得られる樹脂の着色に対する安定性、更にはコストの点からも好ましい。また、界面重縮合法では、カーボネート結合形成性化合物として、通常、ホスゲンが用いられる。

【0024】本発明方法が適用される低分子量芳香族ポリカーボネート(A)や結晶化芳香族ポリカーボネート(B)は、好ましくは、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを、更に好ましくはエステル交換触媒の存在下、加熱溶融反応させる溶融

重縮合法により製造される。この場合の重合原料仕込みモル比としては、重合反応装置にも多少依存するが、カーボネート結合形成性化合物／芳香族ジヒドロキシ化合物のモル比として概略1.07/1～0.9/1である。

【0025】溶融重縮合反応による芳香族ポリカーボネート、特にオリゴマー即ち低分子量芳香族ポリカーボネート(A)の製造において、エステル交換触媒が使用可能である。

【0026】エステル交換触媒としては、アルカリ金属化合物を含有する触媒系、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート等の錫系化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系化合物、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物等を挙げることができる。これらのうち、重合反応速度、反応時の着色等の点で塩基性エステル交換触媒が好ましく使用され、なかでも、アルカリ金属化合物を含有する触媒系が特に好ましく使用される。

【0027】上記の触媒として好適に使用されるアルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭化水素化合物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、水素化硼素塩、安息香酸塩燐酸水素化合物、ビスフェノール又はフェノールの塩等が挙げられる。

【0028】これらの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ルビジウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ジナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素ジリチウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジリチウム塩、モノナトリウム塩、モノカリウム塩、ナトリウムカリウム塩、ナトリウムリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

【0029】溶融重合反応の触媒としては、上記の如きアルカリ金属元素を含有する触媒系が使用できるが、アルカリ金属化合物は、カーボネート結合を分解する能力もまた有するため、重合反応速度の触媒能をできる限

り保持しつつ、その使用量を抑えることが好ましい。

【0030】この目的を達成するためには、上記アルカリ金属化合物等の塩基性エステル交換触媒とともに、塩基性窒素化合物及び／又は塩基性リン化合物を併用し、アルカリ金属元素量を芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して 10^{-8} ～ 10^{-5} モルの範囲に保つことが好ましい。上記範囲を逸脱すると、得られる芳香族ポリカーボネートの諸物性に悪影響及ぼしたり、またエステル交換反応が十分に進行せず、高分子量のポリカーボネートが得られないことがある。ポリカーボネート中の触媒系由来のアルカリ金属元素量をかかえる量範囲で使用することによりポリカーボネートの製造を効率的に生産性良く実施し得るとともに、得られるポリカーボネートの物性も本発明の目的を達成する上で好ましいものとなる。

【0031】ここで塩基性エステル交換触媒とともに触媒として併用される塩基性窒素化合物の具体例としては、例えば、(ア)テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(Bu_4NOH)、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド($\phi\text{-CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$)、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するアンモニウムヒドロキシド類、(イ)テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムフェノキシド、テトラブチルアンモニウム炭酸塩、ベンジルトリメチルアンモニウム安息香酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムエトキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有する塩基性アンモニウム塩、(ウ)トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン等の第三級アミン、及び(エ)テトラメチルアンモニウムボロハイドライド(Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド(Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート($\text{Bu}_4\text{NBP h}_4$)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート($\text{Me}_4\text{NBP h}_4$)等の塩基性塩等を挙げることができる。

【0032】また、触媒として併用される塩基性リン化合物の具体例としては、例えば、

①テトラメチルホスホニウムヒドロキシド(Me_4POH)、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド(Et_4POH)、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド(Bu_4POH)、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド($\phi\text{-CH}_2(\text{Me})_3\text{POH}$)、ヘキサデシルトリメチルホスホニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するホスホニウムヒドロキシド類、及び

②テトラメチルホスホニウムボロハイドライド(Me_4PBH_4)、テトラブチルホスホニウムボロハイドライ

ド(Bu₄PBH₄)、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート(Bu₄PBPh₄)、テトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート(Me₄PBPh₄)等の塩基性塩類、等を挙げることができる。

【0033】上記の塩基性窒素化合物及び又は塩基性リン化合物は、塩基性窒素原子あるいは塩基性リン原子が芳香族ジヒドロキシ化合物の1モルに対し、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-4} 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい使用割合は、同じ基準に対し 2×10^{-5} ~ 5×10^{-4} 当量となる割合である。特に好ましい割合は、

同じ基準に対し 5×10^{-5} ~ 4×10^{-4} 当量となる割合である。

【0034】本発明においては、未結晶の(即ち実質的に結晶化していない)低分子量芳香族ポリカーボネート(A)として、固有粘度[η]が0.05~0.25のオリゴマー又はプレポリマー状のものが使用される。なお、本発明でいう芳香族ポリカーボネートの固有粘度[η]は、ジクロロメタン溶液にて温度20℃で測定した粘度から算出される値である。

【0035】本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネート(A)の固有粘度[η]が上記範囲より低いと、固相重合反応を実施するのに十分な融点を有する結晶化物を得ることが困難であったり、固相重合反応時に生成する揮発成分が多くなりすぎるので、好ましくない。一方、固有粘度[η]が上記範囲を超えると、低分子量芳香族ポリカーボネート(A)の結晶化に時間がかりすぎるため、好ましくない。

【0036】本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネート(A)の好ましい固有粘度[η]は、0.10~0.22の範囲であり、より好ましくは0.12~0.20の範囲である。

【0037】この低分子量芳香族ポリカーボネート(A)は、通常、結晶化度がほぼ0%又はそれに近い非晶状態のものであり、熔融重合反応で低分子量芳香族ポリカーボネート(オリゴマー)を製造する場合には、熔融重縮合反応直後の熔融状態にあるポリカーボネートオリゴマーを好ましく使用できる。

【0038】本発明によれば、このような低分子量芳香族ポリカーボネート(A)100重量部に対して、該芳香族ポリカーボネート(A)と実質的に同一の分子構造を有する、固有粘度[η]が0.25より大きい結晶化した芳香族ポリカーボネート(B)を0.1~25重量部添加し、後述の条件で熔融混合する。

【0039】ここで、実質的に同一の分子構造とは、ポリマーの主たる繰返し単位が同一であることを指し、末端基の構造、ヒドロキシ末端といった末端基の構成比、副反応で生成するような分岐の程度といったポリマーの主たる繰返し構造とは本質的に関わない差異に関しては、制限されないという意味である。

【0040】上記の結晶化芳香族ポリカーボネート

(B)は、固有粘度[η]が0.25より大であることが必要である。この近辺の領域では、重合度の増加と共に結晶の融点が上昇する範囲であり、固有粘度[η]が0.25より大きいものを使用することにより、熔融混合時の結晶の再熔融を抑制することができ、低分子量芳香族ポリカーボネート(A)の結晶化を促進する結晶核として有効に作用することができる。

【0041】本発明で使用する結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の好ましい固有粘度[η]は0.3~1.7であり、更に好ましくは、0.35~1.5である。

【0042】結晶核として作用させる結晶化芳香族ポリカーボネート(B)は、熔融重縮合法、界面重合法のいずれで製造されたものでもよいが、後述する固相重合により高分子量化した結晶化物が好適に使用される。

【0043】この結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の結晶化度としては、10~70%程度のものでよい。芳香族ポリカーボネート(B)の結晶化度が10%未満では結晶化の効率が不十分で好ましくなく、結晶化度70%以上のものは製造が実質的に困難である。芳香族ポリカーボネート(B)の結晶化度は15~60%が好適であり、より好ましくは20~55%である。

【0044】このような結晶核として使用する結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の添加混合量は、低分子量芳香族ポリカーボネート(A)100重量部に対して、0.1~25重量部、好ましくは0.5~20重量部の割合とする。

【0045】結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の添加混合量は、その粒径にもよるが上記範囲より少量では低分子量芳香族ポリカーボネート(A)を結晶化させるのに十分でなく、上記範囲より多いと、結晶化の生産効率が低くなるので好ましくない。本発明における結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の好ましい添加混合量は、低分子量芳香族ポリカーボネート(A)100重量部当り0.5~20重量部であり、より好ましくは1.0~15重量部である。

【0046】低分子量芳香族ポリカーボネート(A)と結晶化芳香族ポリカーボネート(B)とは、低分子量芳香族ポリカーボネート(A)の融点以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネート(B)の融点未満の温度で混合される。即ち、低分子量芳香族ポリカーボネート(A)は熔融しており結晶化芳香族ポリカーボネート(B)は固相である状態にてできるだけ均一に混合される。このような熔融混合温度としては、通常160~250℃、好ましくは180~220℃である。

【0047】固有粘度[η]が0.25を超える結晶化芳香族ポリカーボネート(B)として、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとジフェニルカーボネートとを熔融重縮合させたポリマーを使用する場合、220℃を超える融点のものが得られ、熔融混合の温度より高い融点を有するため、プロセス的にも好ま

しく実施される。

【0048】溶融混合する方法としては、溶融した低分子量芳香族ポリカーボネート（A）と固相の結晶化芳香族ポリカーボネート（B）とが均一に混合する方法であれば特に制限はなく、例えば、結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の粒子を、縦形あるいは横形の重合反応槽で、低分子量芳香族ポリカーボネート（A）の重合反応終了時に混合してもよいし、両者を2軸の押出機等で溶融混合してもよい。

【0049】この溶融混合において、結晶化芳香族ポリカーボネート（B）は、微細な粒子状態で使用され、好ましくは平均粒径が0.1 μm ～500 μm 程度のものが使用される。平均粒径が上記範囲より小さいと二次凝集や粉砕時の発熱による結晶の再溶融等が起こりやすいため、実際上の取扱いや粉砕処理が困難である。また、上記範囲を超えると分散が均一に起こらないために多量の混合が必要となり、結晶化の効率が悪くなる。平均粒径の好ましい範囲は0.2～200 μm であり、より好ましくは0.5～100 μm であり、かつ粒径の分布も実質的に上記範囲内にあるものが好ましい。

【0050】本発明では、結晶化芳香族ポリカーボネート（B）として、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法における、固相重合反応後のポリマーチップを上記粒径に粉砕したものが好ましく使用される。なお、一番初めの結晶化工程で、まだ固相重合での結晶核が得られていない場合には、予め溶融重縮合法あるいは界面重合法で製造した所定固有粘度の芳香族ポリカーボネートを、熱結晶化、溶剤結晶化等により結晶化させたものを、結晶核として利用することができる。

【0051】本発明では、上述のように、実質的に結晶化していない低分子量芳香族ポリカーボネート（A）と結晶化した0.25より大きい固有粘度の芳香族ポリカーボネート（B）とを、結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の融点未満の温度で均一に溶融混合し、必要に応じて冷却・粉砕又は造粒した後、該混合物を低分子量芳香族ポリカーボネート（A）のガラス転移温度（ T_g ）以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の融点未満の温度範囲に保持して結晶化させる。この温度が低分子量芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度（ T_g ）未満の温度では結晶化がほとんど進行せず、結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の融点以上の温度では結晶核が融解するため、本発明の目的を達成し得ない。

【0052】好ましい結晶化処理温度は（低分子量芳香族ポリカーボネート（A）のガラス転移温度+20℃）以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の融点未満の温度であり、より好ましくは（低分子量芳香族ポリカーボネート（A）のガラス転移温度+40℃）以上でかつ（結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の融点-5℃）以下の温度である。

【0053】例えば、2,2-ビス（4-ヒドロキシフ

ェニル）プロパンとジフェニルカーボネートとからのポリカーボネートの場合には、上記各ポリカーボネート（A）（B）の重合度にも依存するが、概略150～200℃の温度範囲が好適に採用される。

【0054】この結晶化処理の雰囲気は、大気中でも、不活性ガス中でも、また真空中でもよい。

【0055】結晶化に要する時間は、低分子量芳香族ポリカーボネート（A）の重合度やガラス転移温度（ T_g ）、結晶化芳香族ポリカーボネート（B）の粒径や結晶化度、結晶化処理温度、結晶化物の大きさ等に依存するが、概略数十秒～数十分である。ただし、結晶化処理温度が適切に選択されない場合には、数時間以上かかる場合もある。

【0056】通常、こうした結晶化処理時には、同時に結晶化物の造粒も実施する。造粒方法としては、溶融状態のものを所定の大きさで、所定の温度の熱板上に落としたり付着させて造粒する方法、溶融状態からストランド状に溶融混合物を引き出して所定の長さに切断する方法、溶融状態からフィルム上で熱板上にキャストして結晶化後に切断あるいは粉砕する方法、塊状で冷却結晶化した後に粉砕する方法等が採用される。

【0057】粒子状にして結晶化処理を行う場合は、結晶化処理が終了するまでは、融着する可能性が高いので、粒子同士が接触しないようにするのが好ましい。

【0058】こうして得られた造粒結晶化物は、結晶化の進行度合いにより、更に、結晶化温度以上の温度で結晶化を促進するのが好ましい場合もある。こうした追加の熱処理は、結晶化物同士が再融着しない範囲で実施され、固相重合温度で融着しない程度まで、結晶化を進行させる必要がある。この際、結晶化温度によっては多少の重合度の上昇が起こり得る。

【0059】以上の如き本発明の方法で結晶化させ、必要に応じて造粒した芳香族ポリカーボネートの結晶化物は、固体状態のまま、該結晶化物の融点以下の温度で、不活性ガス気流下あるいは真空中にて加熱されることで固相重合が行われ、高重合度の芳香族ポリカーボネートとなる。

【0060】固相重合温度としては180～350℃程度が適当である。固相重合温度は高い方が重合速度の点では好ましいが、結晶化物の融着を防ぐため、該結晶化物の融点より低い温度で実施する必要がある。また、重合度の上昇と共に、結晶化物の融点も上昇するため、融点の上昇に伴い順次固相重合温度を上昇する方法も好ましく用いられる。重合時間としては通常数時間～数十時間が採用される。

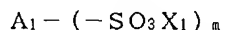
【0061】ここで使用される不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素ガス等を例示できる。また、真空中で重合反応を行う際の真空度としては、圧力が低いほど、重合の効率は高いが、実用的な範囲を考慮すると、概略0.01～200mmHg、更に好ましくは

0.05~100mmHg程度である。この固相重合中に、結晶化物を機械的にあるいは気体流により攪拌してもよい。

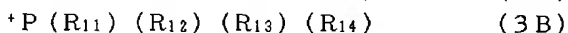
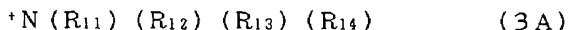
【0062】以上のごとき固相重合により製造されたポリカーボネート樹脂は、ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ が通常0.3~1.7程度で、色相が良く、ゲル成分も少なく成形性に優れたものとなるが、必要に応じて、末端ヒドロキシ基の封鎖反応や溶融粘度の安定化を行うことができ、その方がポリカーボネート樹脂の成形時の熱安定性や、耐久安定性を向上させる上で好ましい。

【0063】末端ヒドロキシ基の封鎖方法としては、重合反応終了後のポリカーボネート樹脂を2軸押出機等のポリマーの溶融混合設備を使用して、例えば、米国特許5,696,222号記載の方法に従い、サリチル酸エステル系化合物によりポリカーボネートのOH末端基を有効に封止することができる。この場合、サリチル酸エステル系化合物の使用量は、封止反応前の末端OH基の1化学当量より好ましくは0.8~10モル、より好ましくは0.8~5モル、特に好ましくは0.9~2モルの範囲がよい。かかる量比で添加することにより、末端OH基の80%以上を好適に封止することができる。

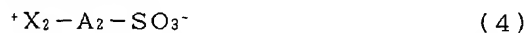
【0064】これらサリチル酸エステルとしては、具体的には、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2'-メチルフェニルカーボネート等の2-メトキシカルボニルフェニルアリールカーボネート類；2-メトキシカルボニルフェニルメチルカーボネート等の2-メトキシカルボニルフェニルアルキルカーボネート類；2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の2-エトキシカルボニルフェニルアリールカーボネート*30



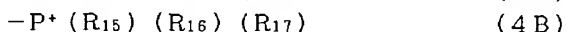
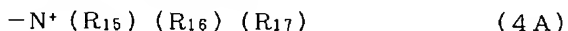
【ここで、 A_1 は置換基を有していてもよい m 価の炭化水素基であり、 X_1 はアンモニウム又はホスホニウムカチオンである。 m は1~4の整数である。なお、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては、下記※



(式中、 $R_{11} \sim R_{14}$ は、互いに独立に、水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基もしくはフェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1~30の1価の炭化水素基である)で表わさ★



【ここで、 A_2 はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の2価のアルキレン基等の炭化水素基であり、 $^+X_2$ はアンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンである。なお、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン★



(ここで、 $R_{15} \sim R_{17}$ は、互いに独立に、水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基もしくはフェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1~30の1価の炭化水素基である)で表わ

*ト類；2-エトキシカルボニルフェニルメチルカーボネート等の2-エトキシカルボニルフェニルアルキルカーボネート類；(2-メトキシカルボニルフェニル)ベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-メチルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-ブチルベンゾエート等の芳香族カルボン酸の(2'-メトキシカルボニルフェニル)エステル類；(2-エトキシカルボニルフェニル)ベンゾエート等の芳香族カルボン酸の(2'-エトキシカルボニルフェニル)エステル類；(2-メトキシカルボニルフェニル)アセテート、(2-メトキシカルボニルフェニル)ステアレート等の脂肪族カルボン酸エステル類；が挙げられる。

【0065】溶融粘度の安定化方法としては、例えば、特開平7-165905号に開示されている溶融粘度安定剤を添加する方法を、固相重合終了後のポリカーボネート樹脂樹脂を再溶融して適用する等、溶融重合法に使用され得る溶融粘度の安定化方法が適用可能である。

【0066】溶融粘度安定剤としては、スルホン酸系化合物が好適に使用できる。かかるスルホン酸系化合物としては、(I)スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩、(II)スルホン酸、スルホン酸低級エステルを挙げることができる。上記(I)と(II)とは組み合わせで用いることができる。

【0067】(I)スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩；スルホン酸のホスホニウム塩、アンモニウム塩としては、下記式(3)、(4)、(5)で表わされる化合物を例示することができる。

【0068】



※式

【0069】

【化5】

★れるカチオンを挙げることができる。】

【0070】

【化6】

☆ンとしては、下記式

【0071】

【化7】

◆ル基もしくはフェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1~30の1価の炭化水素基である)で表わ

されるカチオンを挙げることができる。]

【0072】



【ここで、 A_3 はN価の炭化水素基であり、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数が1～30の炭化水素基である。、 X_3 はアンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンであり、Nは2～4の整数である。なお、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては上記式

【0073】上記式(3)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチル

【0074】また、上記式(4)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、

【0075】

【化9】 $\cdot SO_3 - (CH_2)_3 - P^+ (C_2H_5)_3$ 、

$\cdot SO_3 - (CH_2)_{15} - P^+ (C_4H_9)_3$ 、

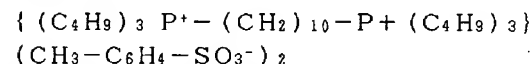
$\cdot SO_3 - (CH_2)_{15} - N^+ (C_4H_9)_3$

を挙げることができる。

【0076】更に、上記式(5)で表わされる化合物の具体的な例としては、例えば、

【0077】

【化10】



等々を挙げることができる。

【0078】(II) スルホン酸、スルホン酸低級エステル；スルホン酸及びその低級エステルの具体例としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、ドデシルスルホン酸、ヘキサデシルスルホン酸、ノニルスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、ドデシルスルホン酸メチル、ヘキサデシルスルホン酸エチル※50

*【化8】

*

※ル、ノニルスルホン酸プロピル、デシルスルホン酸ブチル等が例示でき、特に好ましくは、スルホン酸低級エステル化合物が使用される。

【0079】これら溶融粘度安定剤の使用量に関しては、芳香族ポリカーボネート樹脂中に残存するエステル交換触媒、特に塩基性エステル交換触媒であるアルカリ金属化合物のアルカリ金属元素1化学当量当り、(I)の化合物においては0.7～100化学当量を好ましくは0.8～30化学当量を、更に好ましくは0.9～20化学当量を、特に好ましくは0.9～10化学当量を使用するのが適当であり、(II)の化合物においては0.7～20化学当量、好ましくは0.8～10化学当量を、更に好ましくは0.9～5化学当量使用するのが適当である。

【0080】本発明により製造されるポリカーボネート樹脂は、使用目的により、離型剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤等の各種添加剤、ガラス繊維、鉱物、フィラーといった無機剤、また、ポリカーボネート樹脂以外のポリマー（例えばABS樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂等）を混合することにより、成形用樹脂、フィルム、繊維として、従来からのポリカーボネート樹脂の用途に使用可能である。

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートに、結晶化した芳香族ポリカーボネートからなる核剤を溶融混合して、溶剤を使用することなく結晶化速度を向上させることが可能で、結晶化に要する時間を短縮することができる。また、得られた結晶化物を用いた固相での重合反応により品質の良好な高重合度のポリカーボネート樹脂を容易に製造することができ、この樹脂は色相、成形性が良好で、有用な成形品を与える。

【0082】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0083】1) ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ ジクロロメタン中、20℃でウペローデ粘度管にて測定した。

2) ガラス転移温度(Tg)、融点等

DSCにより昇温速度20℃/分で測定してガラス転移温度(Tg)及び融点を求めた。また、結晶融解のエンタルピー(ΔH)は、結晶融解に対応する部分の面積より算出した。

3) 結晶化度

X線回折測定で得られた回折パターンピーク面積が結晶部の回折ピーク面積と非晶部の回折ピーク面積からなると仮定し、280℃溶融状態から急冷して作成した完

全非晶の回折パターンから両者を分離し、全ピーク面積中の結晶部回折ピーク面積の割合を結晶化度とした。

【0084】[参考合成例1] 2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン228重量部、ジフェニルカーボネート223重量部、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.009重量部及びビスフェノールAジナトリウム塩0.00014重量部を攪拌装置、減圧装置、蒸留塔等を具備した反応装置に仕込み、180℃窒素雰囲気下で30分攪拌し溶解した。次いで、昇温と同時に徐々に減圧下とし、最終的に220℃、30mmHgとした。この時点で、得られた低分子量ポリカーボネート(オリゴマー)の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、ガラス転移温度(T_g)は116℃であった。

【0085】[参考合成例2] 参考合成例1で得られた低分子量ポリカーボネート(オリゴマー)の一部を取り出し、180℃で4時間窒素雰囲気下で熱処理した。なお、熱処理1時間ではほとんど結晶化は進んでいなかったが4時間の熱処理で結晶化度23%のものが得られた。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.16、融点220℃、 ΔH は27.9 J/gであった。これを粉砕し、粒径を1~3mmとした後、窒素気流下、210℃で2時間固相で反応を行ったところ、融点が226℃となったため、220℃に昇温して5時間反応を行った。得られたポリマーはやや融着があったが、固有粘度 $[\eta]$ は0.3、融点は258℃、 ΔH は37.9 J/gのものが得られた。これを粉砕して粒径100 μ m以下の粉末とした。

【0086】[実施例1] 参考合成例1で得られた低分子量ポリカーボネート90重量部と参考合成例2で得られた結晶化ポリカーボネート粉末10重量部とを、混合

容器内に入れ、不活性ガス中220℃で2時間熔融混合した。混合後、180℃の熱板上に取り出し40分間保持して、結晶化させ、粒径が1~3mmの結晶化物を得た。結晶化の過程では、数分で結晶化が進行して白化したが、更に結晶化を促進するため、上記のように合計40分間、180℃での熱処理を行った。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、融点215℃、 ΔH 20 J/gであった。

【0087】[実施例2] 実施例1で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、0.8NL/cm²・分で窒素ガスの流通下固相重合反応を行った。210℃から徐々に昇温して、7時間後には220℃とした。この時点でポリマー融点が251℃となったので、反応温度を225℃に昇温し、更に6時間後には240℃として3時間保持することにより固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ は0.37、融点261℃、 ΔH は51.1 J/gであった。また、結晶化度は42%であった。

【0088】[実施例3] 参考合成例1で得られた低分子量ポリカーボネート(オリゴマー)95重量部に対し、実施例2の固相重合により得られた結晶化ポリカーボネート樹脂を粉砕して粉末状としたもの5重量部を混合し、その後は、実施例1と同様に熔融混合し、容器から取り出したものを、大気中で180℃にて30分加熱し、結晶化度30%の芳香族ポリカーボネートを得た。このポリカーボネートを用いて、実施例2と同様に固相重合を実施し、固有粘度 $[\eta]$ 0.36、融点260℃の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 松村 俊一
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4J029 AA10 AB04 AB07 AC01 AD01
AD06 AD07 AD08 AE01 AE04
AE05 BB12A BB12B BB12C
BB13A BB13B BB13C BD08
BF14A BF14B BG08X BH02
DB07 DB11 DB13 JE173
KD02 KE05 KE12 KF02 KF04
KF07 KH03 KH08